

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-263689

(43) Date of publication of application : 20.09.1994

(51) Int.CI.

C07C 57/05

B01J 23/88

C07C 51/487

(21) Application number : 05-051875

(71) Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22) Date of filing : 12.03.1993

(72) Inventor : HIRONAKA HIDEYUKI

YUNOKI HIROMI

KUDO TAKESHI

KAWAJIRI TATSUYA

## (54) REMOVAL OF SOLID ORGANIC SUBSTANCE

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To safely and efficiently remove a solid organic substance by-produced when an unsaturated aldehyde or a reaction raw material gas containing the unsaturated aldehyde is subjected to a catalytic gaseous phase oxidation.

**CONSTITUTION:** A mixed gas containing at least 3vol.% of molecular oxygen and at least 0.5vol.% of steam are brought into contact with a solid organic substance at a temperature of 260-440° C.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.05.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2610090

[Date of registration] 13.02.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

第2610090号

(45) 発行日 平成9年(1997)5月14日

(24) 登録日 平成9年(1997)2月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 57/05		2115-4H	C 07 C 57/05	
B 01 J 23/88			B 01 J 23/88	X
C 07 C 57/07		2115-4H	C 07 C 57/07	
// C 07 B 61/00	300		C 07 B 61/00	300

請求項の数1(全5頁)

(21) 出願番号	特願平5-51875	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月12日	(72) 発明者	弘中 秀幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内
(65) 公開番号	特開平6-263689	(72) 発明者	柚木 弘己 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内
(43) 公開日	平成6年(1994)9月20日	(72) 発明者	工藤 剛 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内
		(72) 発明者	川尻 達也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒 触媒研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体有機物の除去方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和アルデヒドまたは不飽和アルデヒドを含有する反応原料ガスを用いて接触気相酸化反応により対応する不飽和カルボン酸を製造する際、反応原料ガス、該ガス中の不純物あるいは反応の副生成物などに起因して発生する固体有機物を、反応を中断し、その間に少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.5容量%の水蒸気からなる混合ガス、または少なくとも3容量%の分子状酸素、少なくとも0.5容量%の水蒸気および残余の不活性ガスからなる混合ガスと260～440°Cの温度で接触させて除去することを特徴とする固体有機物の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は不飽和アルデヒドまたは

2

不飽和アルデヒドを含有する反応原料ガス（本発明においては、これらを総称して「反応原料ガス」という）の接触気相酸化反応において反応原料ガス、この反応原料ガス中の不純物あるいは反応の副生成物などに起因して発生する固形の有機物およびその堆積物、炭化物およびその堆積物など（本発明においては、これらを総称して「固体有機物」という）を安全かつ効率よく除去する方法に関する。

【0002】

【従来技術】 不飽和アルデヒドまたは不飽和アルデヒド含有ガスを接触気相酸化反応により対応する不飽和カルボン酸を製造する方法については、既に多くの提案がなされている。例えば、反応条件については、特公昭48-16493、特公昭53-30688、特公昭62-17578、特開昭63-51353、特開昭63-9

3  
3747号各公報などが、また触媒については、特公昭44-26287、特公昭47-8360、特公昭53-43917、特公昭57-54172、特開昭50-97592、特開昭51-70718、特開昭51-70719号各公報などが挙げられる。

【0003】しかし、これら提案のいずれもが、不飽和カルボン酸を高収率で製造することを目的とするため、接触気相酸化反応の際に発生する問題点、例えば固体有機物の発生、堆積はまったく解決できないのが実状である。この固体有機物はプラント中の化成器と化成器をつなぐ配管、反応ガスの急冷部、あるいは触媒層の予熱部、場合によっては触媒上に発生、堆積してプラント各部の閉塞を引き起こし、また圧力損失を異常に大きくしてプラントの運転に支障を生じたり、あるいはプラントの停止時や再稼動時には異常発熱や発火を起こす危険性すらある。これらの問題に対して現状では、定期的にプラントの操業を停止し、人力により固体有機物の除去、清掃を行い、また発生箇所の洗浄を行っているが、このような方法はエネルギー的にも時間的にも非常に非効率的である。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、不飽和アルデヒドまたは不飽和アルデヒド含有ガスを接触気相酸化により対応する不飽和カルボン酸を製造する際に発生する固体有機物により引き起こされる配管の閉塞、化成器での圧力損失などの問題を解決するため、この固体有機物を安全かつ効率よく除去する方法を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、固体有機物の除去を安全かつ効率的に行うため検討を進めたところ、高温で酸素の存在下においては、固体有機物は酸化炭素となって系外に除去されるものの、その際に大きな発熱を伴い、反応器およびその充填されている触媒に大きな損傷を与えることを見出し、さらに研究を進めた結果、高温の酸素含有ガス中に水蒸気を同伴させることによって固体有機物の除去を安全かつ効率よく行えることを発見し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、不飽和アルデヒドまたは不飽和アルデヒドを含有する反応原料ガスを用いて接触気相酸化反応により対応する不飽和カルボン酸を製造する際、反応原料ガス、該ガス中の不純物あるいは反応の副生成物などに起因して発生する固体有機物を、反応を中断し、その間に少なくとも3容量%の分子状酸素および少なくとも0.5容量%の水蒸気からなる混合ガス、または少なくとも3容量%の分子状酸素、少なくとも0.5容量%の水蒸気および残余の不活性ガスからなる混合ガスと260～440°Cの温度で接触させて除去することを特徴とする固体有機物の除去方法に関する。

4  
【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】上記反応原料ガスの具体例としては、例えば(メタ)アクリレインまたは(メタ)アクリレイン含有ガスが挙げられる。この(メタ)アクリレインまたは(メタ)アクリレイン含有ガスとしては、プロピレン、またはイソブチレン、t-ブータノールおよびメチル-t-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を接触気相酸化して得られる(メタ)アクリレイン混合ガス、あるいはこの混合ガスから分離した(メタ)アクリレインを使用することができる。

【0009】上記反応原料ガスの接触気相酸化に用いる酸化触媒には特に制限はなく、この種の反応に一般に用いられている、例えばモリブデン、バナジウムなどを必須成分とする複合酸化物触媒を使用することができる。また、この反応原料ガスを製造するための、不飽和アルデヒド前駆体としての対応する不飽和炭化水素の接触気相酸化に用いる酸化触媒にも特に制限はなく、この種の反応に一般に用いられている、例えばモリブデン、ビスマスなどを必須成分とする複合酸化物触媒を使用することができる。

【0010】固体有機物と接触させて除去するための混合ガス中の分子状酸素としては、純酸素、空気、酸素含有排ガスなどが用いられるが、通常、酸素が使用される。混合ガス中の分子状酸素の割合は少なくとも3容量%、好ましくは3～20容量%であり、これより少ないと固体有機物を効率よく除去することができない。また、水蒸気としては、特に制限はなく、例えば純水を加熱して得られる水蒸気、排ガスに同伴する水蒸気分などが用いられる。混合ガス中の水蒸気の割合は少なくとも

30 0.5容量%であり、これより少ないと分子状酸素と同様に固体有機物を効率よく除去できなくなる。混合ガス中の水蒸気の割合は特に1～7.5容量%とするのが好ましい。混合ガスは分子状酸素および水蒸気からなるものであっても、あるいは分子状酸素および水蒸気以外の成分として窒素ガス、二酸化炭素などの不活性ガスを含んでいてもよい。混合ガス中の不活性ガスの割合は9.5容量%以下、好ましくは9.0容量%以下である。

【0011】本発明の方法によれば、固体有機物を上記混合ガスと260～440°Cの温度で接触させて除去するが、接触処理温度が260°Cより低すぎると充分な除去が行われず、また440°Cを超える温度で接触させると以上発熱を引き起こし、装置等に損傷を与える危険がある。固体有機物と混合ガスとの接触は特に280～420°Cの温度範囲で行うのが好ましい。

【0012】固体有機物と混合ガスとの接触処理条件については、特に制限はなく、例えば混合ガスの導入量(風量)については装置固有の能力限界によって適宜決定され、また接触時間についても適宜決定されるが、通常、酸化炭素の発生が消滅した時点で処理を終了する。

50 【0013】本発明の方法によれば、上記反応原料ガス

の接触気相酸化の際に反応器内に発生する固体有機物を除去する場合、この反応器入口に混合ガスを導入すればよいが、例えばプロピレンの接触気相酸化によりアクリレインを製造し、引き続きこのアクリレイン混合ガスを接触気相酸化してアクリル酸を製造する連続プロセスにおいて、混合ガスをプロピレン酸化反応器入口に導入して、アクリレイン酸化反応器内に発生した固体有機物とともに、アクリレイン酸化反応器とプロピレン酸化反応器との間の配管に発生する固体有機物も同時に除去することもでき、本発明はこのような態様も包含する。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、上記反応原料ガスを接触気相酸化反応する際に発生する固体有機物を安全かつ効率的に除去することができる。

【0015】本発明によれば、固体有機物の除去に要する冷却および加熱を最小限に抑えて無駄なエネルギーの消費を削減することができる。

【0016】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【0017】参考例1（触媒の調製）

反応に使用したプロピレン酸化用触媒およびアクリレイン酸化用触媒は、特開昭64-63543号公報の実施例1に記載の方法に準じて調製した。これら触媒の、担体を除く酸素以外の元素による組成については、原子比でプロピレン酸化用触媒は $\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{1.0}\text{Bi}_{0.1}\text{W}_{2.0}\text{Mo}_{1.0}\text{Si}_{1.0}$ 、 $\text{K}_{0.06}$ 、アクリレイン酸化用触媒は $\text{Mo}_{12}\text{V}_{4.0}\text{C}_{12.0}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{2.4}$ であった。

【0018】参考例2（反応）

プロピレン酸化用触媒1.2リットルを内径2.5mm、長さ3000mmの鋼鉄製反応間に充填し、別にアクリレイン酸化用触媒1.0リットルを内径2.5mm、長さ3000mmの鋼鉄製反応管に充填した。二つの反応管は内径2.0mmの鋼鉄製パイプで結ばれており、その長さは4000mmであった。また、予熱のため、アクリレイン酸化用反応管の反応原料ガス入口側には500mmにわたって直径7.5mmの磁性リングを充填した。プロピレン酸化用触媒を充填した反応管の入口からプロ

ビレン5容量%、酸素10容量%、水蒸気25容量%および窒素60容量%からなる組成の混合ガスを導入し、プロピレン酸化用触媒に対する空間速度2000hr<sup>-1</sup>で反応を行った。この時、二つの反応管をつなぐパイプは170°Cに保温した。

【0019】実施例1

プロピレンの酸化を8000時間継続したところ、反応管をつなぐパイプおよびアクリレイン酸化用反応管の予熱層部分に炭化物の堆積が認められ、この部分における圧力損失は反応開始時に比べ50mmHg増加していた。このため、反応初期には、プロピレン転化率9.8%の時、アクリル酸収率が9.2%であった触媒性能がプロピレン転化率9.2%、アクリル酸収率が8.5%にまで低下した。

【0020】反応温度を上げてプロピレン酸化率およびアクリル酸収率の向上を目指そうとしたところ、プロピレン酸化用触媒層入口側で異常な高温を示し、暴走反応発生の危険があったため達成できなかった。そこで、反応を止め、酸素10容量%、水蒸気50容量%および窒素40容量%からなる混合ガス毎分20リットル(S.T.P.)を温度350°Cで20時間流したところ、堆積していた炭化物は完全に除去され、圧力損失も反応開始に戻っていた。また、この処理の間に炭化物堆積部には、温度の急激な上昇もなく安定していた。処理後、反応を再開したところ、プロピレン転化率9.8%、アクリル酸収率9.2.2%の性能を得た。

比較例1

プロピレンの酸化を8000時間継続した後、炭化物が堆積した反応管に毎分20リットルで空気を送りながら、250°Cから徐々に温度を上げていったところ280°Cにて突然堆積した炭化物層の温度が急激に上昇し、炭化物の燃焼が起こったため処理を中断した。

【0021】実施例2～5

実施例1において処理条件を変更した以外は実施例1と同様の処理を行った。結果を処理条件とともに表1に示す。

【0022】

【表1】

実施例	風量 (1／分)	ガス組成 (容量%)	処理温度 (°C)	処理時間 (時間)	除去率 (%)	最大ΔT (°C)	異常発熱等
2	1.0	酸素 3 水蒸気 10 窒素 87	420	2.0	9.8	1.0	認められず
3	1.0	酸素 20 水蒸気 1 窒素 79	280	2.0	9.5	8	認められず
4	2.0	酸素 10 水蒸気 20 窒素 70	300	4.0	9.9	7	認められず
5	2.0	酸素 10 水蒸気 20 窒素 70	380	2.0	9.7	1.3	認められず

但し、除去率 = (処理前の炭化物の重量 - 処理後の炭化物の重量) / (処理前の炭化物の重量) × 100

最大ΔT = (炭化物層の最大温度 - 処理温度)

#### 【0023】比較例2～5

実施例1において処理条件を変更した以外は実施例1と同様の処理を行った。結果を処理条件とともに表2に示す。

【0024】  
【表2】

比較例	風量 (l/分)	ガス組成 (容積%)	処理温度 (℃)	処理時間 (時間)	除去率 (%)	最大ΔT (℃)	異常発熱等
2	10	酸素 窒素 水蒸気	3 97	420	40	10	14 認められず
3	10	酸素 水蒸気 窒素	4 80 16	450	40	35	6 認められず
4	10	酸素 水蒸気 窒素	20 1 79	250	40	30	3 認められず
5	10	酸素 窒素	10 90	350	10	---	≥100 暴走反応が発生し、 機械不能

但し、除去率 = (処理前の炭化物の重量 - 処理後の炭化物の重量) / (処理前の炭化物の重量) × 100

最大ΔT = (炭化物層の最大温度 - 処理温度)

#### 【0025】実施例6

実施例1において炭化物処理のための混合ガスを一部循環して使用した以外は実施例1と同様の処理を行った。

この時の反応管入口の混合ガス組成は、酸素10容積 \*

\* %、水蒸気50容積%、二酸化炭素0.5~1.0容積%、その他の窒素であった。約20時間の処理後、炭化物は完全に除去された。

フロントページの続き